

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Februar 2001 (15.02.2001)

PCT

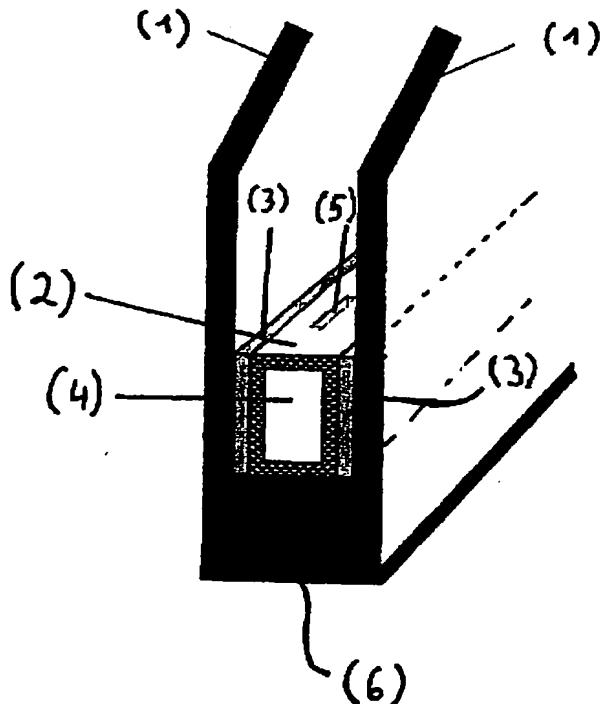
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/10969 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09K 3/00, (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; E06B 3/663 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07705 (72) Erfinder; und
- (22) Internationales Anmeldedatum: 8. August 2000 (08.08.2000) (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RATH, Hans, Peter [DE/DE]; Friedhofstrasse 7, 67269 Grünstadt (DE). LANGE, Arno [DE/DE]; Oberes Gaistal 3b, 67098 Bad Dürkheim (DE). MACH, Helmut [DE/DE]; Kaiserstrasse 43, 69115 Heidelberg (DE). KNOLL, Konrad [DE/DE]; Horst-Schork-Strasse 184, 67069 Ludwigshafen (DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 199 37 562.3 9. August 1999 (09.08.1999) DE (74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Reitstötter, Kinzebach & Partner, Sternwartstrasse 4, 81679 München (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ELASTIC SEALING MATERIAL ON THE BASIS OF BLOCK COPOLYMERS MADE OF ISOBUTENE AND VINYL AROMATIC MONOMERS

(54) Bezeichnung: ELASTISCHE DICHUNGSMATERIALIEN AUF DER BASIS VON BLOCKCOPOLYMEREN AUS ISOBUTEN UND VINYLAROMATISCHEN MONOMEREN



(57) Abstract: The present invention relates to the use of linear or star-shaped block copolymers which are provided with at least one polymer block A which mainly consists of isobutene units and at least two polymer blocks B which mainly consist of units that are derived from vinyl aromatic monomers. Said block copolymers are used as elastic sealing material. The invention especially relates to the use of such sealing materials for sealing the edge joints in insulating glass panes and insulating glass panes which are provided with a flexible edge-joint sealing which contains one of the block copolymers.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von linearen oder sternförmigen Blockcopolymeren, die wenigstens einen Polymerblock A, der im Wesentlichen aus Isobuten-Einheiten aufgebaut ist, und wenigstens zwei Polymerblöcke B aufweisen, die im Wesentlichen aus Einheiten aufgebaut sind, welche sich von vinylaromatischen Monomeren ableiten, als elastisches Dichtungsmaterial. Sie betrifft insbesondere die Verwendung derartiger Dichtungsmaterialien zur Abdichtung der Randfugen in Isolierglasscheiben sowie Isolierglasscheiben, die eine flexible Randfugenabdichtung aufweisen, welche eines der Blockcopolymere enthält.

WO 01/10969 A1



(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- *Mit internationalem Recherchenbericht.*
- *Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist: Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.*

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Elastische Dichtungsmaterialien auf der Basis von Blockcopolymeren aus Isobuten und vinylaromatischen Monomeren

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Blockcopolymeren aus Polymerblöcken A, die im Wesentlichen aus Isobuten aufgebaut sind, und Polymerblöcken B, die im Wesentlichen aus
10 Einheiten aufgebaut sind, welche sich von vinylaromatischen Monomeren ableiten, als elastische Dichtungsmaterialien.

Flexible Dichtungsmaterialien, auch als Dichtungsmassen bezeichnet, finden beispielsweise zur Abdichtung von Fugen Verwendung.
15 Typische Dichtungsmassen bestehen aus Polysulfid, Butylkautschuk, Silikonen oder elastischen Polyurethanen. Je nach Einsatz müssen die Dichtungsmaterialien ein strenges Anforderungsprofil erfüllen. Sie dürfen bei extremen Temperaturschwankungen ihre Elastizität nicht verlieren und dürfen insbesondere bei tiefen Temperaturen nicht spröde werden. Gleichzeitig wird oftmals eine hohe
20 mechanische Festigkeit gewünscht. Ferner sollen die Dichtungsmaterialien gegenüber Witterungseinflüssen und/oder gegenüber Chemikalien, beispielsweise gegenüber Haushaltsreinigern, stabil sein. Für eine Reihe von Anwendungen ist insbesondere eine äußerst geringe Gasdurchlässigkeit, insbesondere für Luft, Argon
25 und Wasserdampf Voraussetzung.

So werden beispielsweise Dichtungsmaterialien mit hoher Elastizität und mechanischer Festigkeit bei gleichzeitig niedriger Gasdurchlässigkeit für die Herstellung von Isolierglasfenstern benötigt. Isolierglasfenster bestehen in der Regel aus zwei oder mehreren Glasscheiben, die durch Abstandhalter, beispielsweise durch Aluminiumschienen oder Aluminiumhohlprofile, auf Abstand gehalten werden. Der Zwischenraum zwischen den einzelnen Glas-
35 scheiben wird in der Regel aus Gründen der besseren Isolierung mit einem Gas, beispielsweise Argon oder Schwefelhexafluorid gefüllt. Die Fugen zwischen den einzelnen Glasscheiben, insbesondere die Fugen zwischen den Aluminiumprofilen und den Glasscheiben, müssen mit einem Dichtungsmaterial versiegelt werden, das
40 einerseits das Entweichen des isolierenden Gases und andererseits ein Eindringen von Luftfeuchtigkeit, d.h. Luft und Wasserdampf, in den Zwischenraum zwischen den Glasscheiben verhindert.

2

Der Stand der Technik löst das Problem indem er die als Abstandshalter wirkenden Aluminiumprofile mit einer Schicht aus Polyisobuten auf die Glasscheiben aufklebt, welches gleichzeitig als Dichtmasse wirkt. Auf diese Weise wird eine hohe Gasdichtigkeit erreicht. Diese Art der Abdichtung führt jedoch zu keiner ausreichenden mechanischen Festigkeit des Scheibenverbunds und ist empfindlich gegen mechanische Beschädigungen. Daher wird dieser Aufbau im Stand der Technik mit einer weiteren Dichtmasse mit erhöhter mechanischer Festigkeit abgedeckt. Hierfür kommen beispielsweise kalt- oder warmvernetzbare Dichtungsmaterialien aus Polysulfid, Butylkautschuk, Silikonen oder Polyurethanen in Betracht. Die Verwendung zweier Dichtungsmaterialien macht die Anbringung derartiger Dichtungen aufwendiger und verteuert somit die Herstellungskosten für Isolierverglasung. Zudem weisen derartige Dichtungsmaterialien nur eine unzureichende Gasundurchlässigkeit auf.

Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, ein flexibles Dichtungsmaterial bereitzustellen, das gegenüber Gasen wie Argon oder Wasserdampf undurchlässig ist und gleichzeitig eine hohe Elastizität bei ausreichender mechanischer Festigkeit aufweist.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass dieses an Dichtungsmaterialien gestellte Anforderungsprofil von Blockcopolymeren erfüllt wird, die wenigstens einen Polymerblock A, welcher aus Isobuten-Einheiten aufgebaut ist, und wenigstens zwei weitere Polymerblöcke B, welche aus Einheiten aufgebaut sind, die sich von vinylaromatischen Monomeren ableiten, enthalten.

Demnach betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von linearen oder sternförmigen Blockcopolymeren, die wenigstens einen Polymerblock A, der im Wesentlichen aus Isobuten-Einheiten aufgebaut ist, und wenigstens zwei Polymerblöcke B aufweisen, die im Wesentlichen aus Einheiten aufgebaut sind, welche sich von vinylaromatischen Monomeren ableiten, als elastisches Dichtungsmaterial.

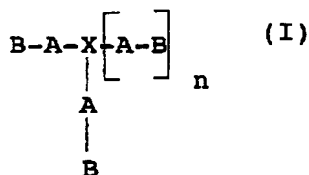
Blockcopolymere auf der Basis von Isobuten und vinylaromatischen Monomeren sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind aus dem Stand der Technik bekannt (siehe beispielsweise die US 4,946,899 und darin genannte Literatur).

Für die erfindungsgemäße Verwendung kommen sowohl linear aufgebaute Blockcopolymere, beispielsweise vom Typ B-A-B oder $(A-B)_kA$ mit $k \geq 2$ und sternförmig aufgebaute Blockcopolymere in Betracht. Hierunter sind solche Blockcopolymere bevorzugt, die einen zen-

3

tralen Polymerblock aufweisen, welcher im Wesentlichen aus Isobuten-Einheiten aufgebaut ist. Derartige Blockcopolymere mit zentralem Polyisobutenblock gehorchen der allgemeinen Formel I,

5



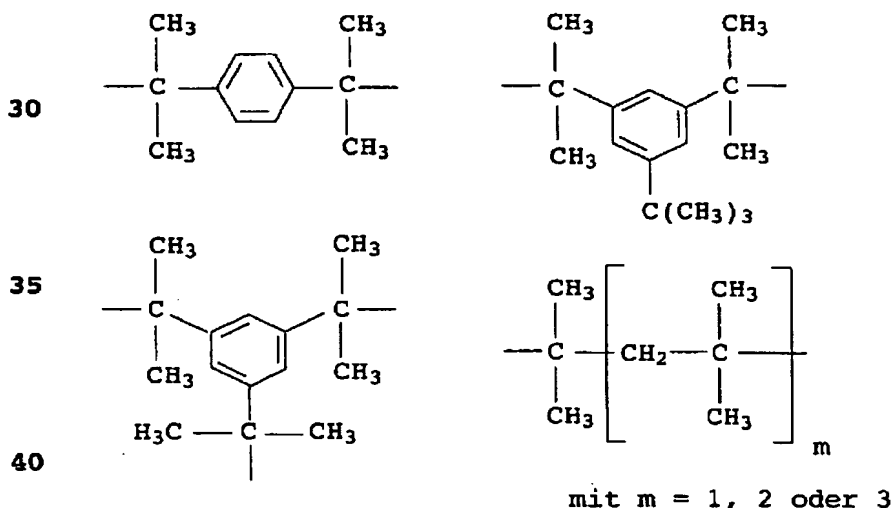
10

worin

- A für einen Polymerblock A gemäß obiger Definition steht,
 15 B für einen Polymerblock B gemäß obiger Definition steht,
 n für 0, 1 oder 2 steht und
 X eine Einfachbindung oder einen n+2-valenten Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 30 C-Atomen bedeutet.
- 20 Sofern X für einen n+2-valenten Kohlenwasserstoffrest steht, ist dieser herstellungsbedingt und resultiert aus dem jeweiligen Polymerisationsinitiator. Zusammen mit dem ihn umgebenden Polymerblöcken A bildet er den zentralen Polymerblock, welcher im Wesentlichen aus Isobuten-Einheiten aufgebaut ist.
- 25 Erfindungsgemäß enthält das Blockcopolymer wenigstens einen Polymerblock A, der im Wesentlichen aus Isobuten-Einheiten aufgebaut ist. Ein Teil der Isobuten-Einheiten in den Polymerblöcken kann auch durch monoolefinisch ungesättigte Monomere mit Silylgruppen
- 30 ersetzt sein. Typische Silylgruppen sind Trialkoxysilylgruppen, worin der Alkoxyrest in der Regel 1, 2, 3 oder 4-Kohlenstoffatome aufweist, und seinerseits mit C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein kann. Beispiele für derartige Reste sind Trimethoxysilyl, Triethoxysilyl, Tri-n-propoxysilyl, Tri(methoxyethyl)silyl. Die Polymerblöcke A enthalten dann vorzugsweise, bezogen auf das Gesamtgewicht aller Polymerblöcke A im Blockcopolymeren bis zu 20 Gew.-%, beispielsweise 0,1 bis 20 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-% derartiger Monomere einpolymerisiert. Beispiele für monoolefinisch ungesättigte Monomere mit Trialkoxysilylgruppen sind
- 40 insbesondere C₂-C₁₀-Monoolefine, die mit einer Tri-C₁-C₄-alkoxysilylgruppe, substituiert sind: Hierzu zählen Trialkoxysilyl-substituiertes Ethen, Propen, n-Buten, Isobuten, n-Penten, 2-Methylbuten-1 oder 2-Methylpenten-1. Beispiele für derartige Monomere sind: 1-(Trimethoxysilyl)ethen, 1-(Trimethoxysilyl)propen,
- 45 1-(Trimethylsilyl)-2-methylpropen-2, 1-(Tri(methoxyethoxy)silyl)ethen, 1-(Tri(methoxyethoxy)silyl)propen, 1-(Tri(methoxyethoxy)silyl)-2-methylpropen-2. Geeignet sind auch Styrol-Deriv-

vate, die eine der vorgenannten Trialkoxysilylgruppen aufweisen, z.B. 2-, 3- oder 4-Trimethoxysilylstyrol, oder Verbindungen vom Typ: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Q}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, worin Q für einen bifunktionellen Rest, z.B. eine C_1 - C_{10} -Alkylengruppe, die gegebenenfalls durch ein 5 oder mehrere, nicht benachbarte Sauerstoffatome oder Iminogruppen unterbrochen sein kann, z.B. für $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_3\text{H}_6-$, steht. Derartige von Styrol abgeleitete Monomere können auch zur Modifizierung des Styrolblocks verwendet werden.

- 10 Erfindungsgemäß enthält das Blockcopolymer wenigstens einen weiteren Polymerblock B, der aus Einheiten aufgebaut ist, die sich von vinylaromatischen Monomeren ableiten. Geeignete vinylaromatische Monomere sind: Styrol, α -Methylstyrol, C_1 - C_4 -Alkylstyrole wie 2-, 3- und 4-Methylstyrol, 4-tert.-Butylstyrol sowie 2-, 3- oder 4-Chlorstyrol. Bevorzugte vinylaromatische Monomere sind Styrol und 4-Methylstyrol sowie deren Mischungen. Ganz besonders bevorzugtes vinylaromatisches Monomer ist Styrol, das bis zu 20 Gew.-% durch 4-Methylstyrol ersetzt sein kann.
- 20 In der Formel II steht X vorzugsweise für einen 2- oder 3-valenten Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 30 C-Atomen, vorzugsweise mit 5 bis 20 C-Atomen. Der Rest X verbindet die ihn umgebenden, aus Isobuten aufgebauten Polymerblöcke A zu einem zentralen Polymerblock, der im Wesentlichen aus Isobuten-Einheiten aufgebaut
- 25 ist. Vorzugsweise steht X für einen der folgenden Reste:



- Das zahlenmittlere Molekulargewicht des zentralen Polyisobutenblocks entspricht näherungsweise der Summe der zahlenmittleren
- 45 Molekulargewichte aller Polymerblöcke A in Formel I. Diese liegt in der Regel im Bereich von 20.000 bis 100.000 Dalton, vorzugsweise im Bereich von 25.000 bis 90.000 Dalton und ganz besonders

5

bevorzugt im Bereich von 30.000 bis 80.000 Dalton. Das Verhältnis des Gesamtgewichts aller Polymerblöcke A zum Gesamtgewicht aller Polymerblöcke B liegt in der Regel im Bereich von 1:1 bis 9:1, vorzugsweise im Bereich von 1,2:1 bis 4:1 und insbesondere im Bereich von 3:2 bis 7:3.

Im Interesse einer mechanischen Festigkeit hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der oder die Polymerblöcke B, die aus vinylaromatischen Monomeren aufgebaut sind, ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von wenigstens 6.000 Dalton, insbesondere im Bereich von 7.000 bis 20.000 Dalton aufweisen.

Ferner hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der oder die Polymerblöcke A eine enge Molekulargewichtsverteilung aufweisen. Die Breite der Molekulargewichtsverteilung lässt sich anhand ihrer Dispersizität (Verhältnis von gewichtsmittlerem Molekulargewicht zu zahlenmittlerem Molekulargewicht M_w/M_n) charakterisieren. Die Dispersität M_w/M_n liegt vorzugsweise unterhalb 1,4, insbesondere unterhalb 1,3 und besonders bevorzugt unterhalb 1,2.

Alle Angaben zu Molekulargewichten beziehen sich auf Werte, wie sie mittels Gelpermeationschromatografie (GPC) ermittelt wurden. Die Gelpermeationschromatographie erfolgte mit THF als Fließmittel und CS_2 als Referenz an zwei hintereinander geschalteten Säulen (L 300 mm, d 7,8 mm), wobei die erste Säule mit Styragel HR5 (Molekulargewichtsbereich 50.000 bis 4×10^6) und die zweite Säule mit Styragel HR3 (Molekulargewichtsbereich 200 bis 30.000) der Fa. Waters gepackt waren. Die Detektion erfolgte über ein Differentialrefraktometer. Als Standards zur Bestimmung des Isobutenblocks wurden käufliche Polyisobutenstandards im Molmassenbereich 224 bis 1.000.000 der Fa. Polymer-Standards Service, Mainz, Deutschland, eingesetzt. Bei der Bestimmung der Blockcopolymere wurde zusätzlich ein Polystyrol-Eichfile und ein UV-Detektor herangezogen.

Die erfindungsgemäß zur Anwendung kommenden Blockcopolymere können nach den für die Herstellung von Blockcopolymeren üblichen Verfahren hergestellt werden. Nach einem ersten Verfahren stellt man einen ersten Polymerblock, der im Wesentlichen aus Isobuten-Einheiten aufgebaut ist, und der an seinem Ende funktionelle Gruppen trägt, nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch kationisch initiierte Polymerisation her und nutzt diese funktionellen Gruppen als Startpunkt für die Polymerisation der vinylaromatischen Monomere oder als Verknüpfungspunkt mit bereits vorgefertigten Blöcken vinylaromatischer Monomere, die ihrerseits an den Endgruppen funktionelle Gruppen tragen. Beispielsweise kann man nach bekannten Verfahren Polymerblöcke aus Isobuten-Einheiten

6

herstellen, die an ihrem Ende Halogen, z. B. Chlor, als funktionelle Gruppe tragen. Diese Halogenatome können nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch Umsetzung mit metallorganischen Reagenzien wie Butyllithium, metalliert werden und dienen dann
5 als Ausgangspunkt für eine anionische Polymerisation der vinylaromatischen Monomere.

Bei einem anderen Herstellungsverfahren stellt man zunächst einen Polymerblock her, der funktionelle Gruppen aufweist, welche durch
10 Brönsted- oder Lewis-Säuren in kationische Zentren überführt werden können. Diese Zentren dienen dann als Startpunkt für eine kationisch initiierte Polymerisation vinylaromatischer Monomere oder von Isobuten. Verfahren hierzu sind dem Prinzip nach bekannt (siehe beispielsweise J. P. Kennedy et al. "Designed Polymers by
15 Carbocationic Macromolecular Engineering", Carl Hanser-Verlag, Munich, Vienna, New York, Barcelona, S. 197 bis S. 220). Polyisobutene mit funktionellen Endgruppen, beispielsweise mit Halogen, lassen sich beispielsweise durch kationische Polymerisation von Isobutenen herstellen. Verfahren hierzu sind ebenfalls im Stand
20 der Technik beschrieben (siehe beispielsweise J. P. Kennedy et al., eben da S. 167 bis S. 195).

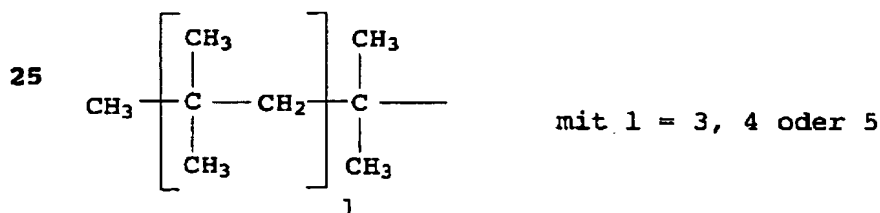
Die erfindungsgemäß zur Anwendung kommenden Blockcopolymere können außerdem in einfacher Weise durch sequentielle, kationisch
25 initiierte Polymerisation hergestellt werden, wobei man zunächst Isobuten oder ein Monomergemisch, das im Wesentlichen aus Isobuten besteht, unter den Bedingungen einer "lebenden" kationischen Polymerisation polymerisiert und anschließend unter diesen Bedingungen eine Polymerisation der vinylaromatischen Monomere
30 durchführt. Eine derartige Polymerisationssequenz ist dem Prinzip nach bekannt und wurde beispielsweise von J. P. Kennedy et al. in US 4,946,899 und Fodor et al. in J. Macromol. Sci.-Chem., A24(7), 1987, S. 735 bis S. 747, beschrieben. Wegen weiterer Details wird hiermit auf den Inhalt dieser Schriften in vollem Umfang Bezug
35 genommen.

Bei diesem Verfahren wird zunächst Isobuten in Gegenwart eines Coinitiators, einer Lewis-Säure und gegebenenfalls einer Verbindung mit freiem Elektronenpaar, unter aprotischen Bedingungen um-
40 gesetzt.

Geeignete Coinitiatoren sind im einfachsten Fall monofunktionelle Verbindungen der allgemeinen Formel R-Y, worin R für einen Kohlenwasserstoffrest steht und Y eine durch eine Lewis-Säure akti-
45 vierbare Abgangsgruppe bedeutet. Die Anwesenheit der Lewis-Säure bedingt eine Abspaltung der Abgangsgruppe unter Ausbildung einer

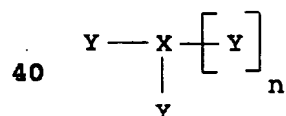
positiven Ladung oder einer positiven Polarisierung des Kohlenstoffatoms in R, an das die Abgangsgruppe Y gebunden ist.

Beispiele für typische Abgangsgruppen sind Halogene, wie Chlor, 5 Brom oder Jod, insbesondere Chlor, lineare oder verzweigte C₁-C₆-Alkoxygruppen, wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, Isobutoxy, sec.-Butoxy oder tert.-Butoxy sowie lineare oder verzweigte C₁-C₆-Acyloxygruppen, wie Acetoxy, Propionyloxy, n-Butyroxy, Isobutyroxy, n-Butylcarbonyloxy, Isobutylcarbonyloxy, 10 oder sec.-Butylcarbonyloxy oder Pivalyloxy. Die Abgangsgruppe Y ist an ein Kohlenstoffatom im Rest R gebunden, das ein stabiles Carbokation ausbilden oder zumindest eine positive Partialladung stabilisieren kann. Vorzugsweise ist die Gruppe Y daher an ein sekundäres oder insbesondere an ein tertiäres Kohlenstoffatom ge- 15 bunden. Insbesondere trägt das Kohlenstoffatom, an das Y gebunden ist, zwei Methylgruppen. Das Kohlenstoffatom, an das Y gebunden ist, trägt vorzugsweise eine Gruppe, die eine kationische Ladung durch Mesomerie stabilisieren kann, z. B. eine Vinylgruppe oder eine Phenylgruppe. Typische Reste R sind n-Butyl, Isobutyl, sec.- 20 Butyl, tert.-Butyl, 2,4-Dimethylpent-2-yl, 2-Vinylprop-2-yl, sowie Reste, die sich von niederen Oligomeren des Isobutens ableiten und die der allgemeinen Formel



30 gehorchen.

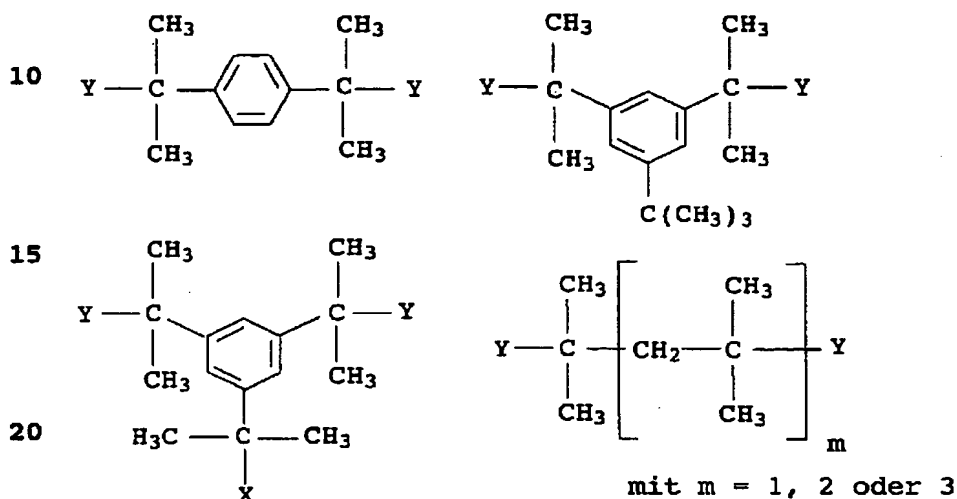
Für die Herstellung der erfindungsgemäß bevorzugten Blockcopolymere mit einem zentralen Polymerblock, welcher im Wesentlichen 35 aus Isobuten-Einheiten aufgebaut ist, verwendet man als Coinitiatoren Verbindungen, die wenigstens zwei funktionelle Abgangsgruppen enthalten, also Verbindungen der allgemeinen Formel II



worin X und n die zuvor im Zusammenhang mit Formel I genannten Bedeutungen aufweist und Y für eine Abgangsgruppe steht, vorzugsweise für eine der im Zusammenhang mit R-Y genannten Abgangsgruppen. Y steht auch hier vorzugsweise für Halogen, C₁-C₆-Alkoxy oder 45 C₁-C₆-Acyloxy und insbesondere für Chlor, Brom, Methoxy oder Acetoxy, wobei Chlor besonders bevorzugt ist. Vorzugsweise ist Y

8

auch hier an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden. Das tertiäre Kohlenstoffatom weist vorzugsweise wenigstens eine und insbesondere zwei Methylgruppen auf. Vorzugsweise trägt dieses Kohlenstoffatom eine Gruppe, die eine kationische Ladung durch Resonanz stabilisieren kann, z. B. eine Vinyl- oder Phenylgruppe. Beispiele für besonders bevorzugte Coinitiatoren sind die im Folgenden aufgeführten Verbindungen:



worin Y gleich oder verschieden sein können und eine der vorgenannten Bedeutungen aufweisen. Vorzugsweise steht Y auch in diesen Formeln für Chlor, Brom, Methoxy oder Acetoxy und insbesondere für Chlor.

Bei den zur Herstellung eingesetzten Lewis-Säuren handelt es sich in der Regel um Verbindungen wie Aluminiumhalogenide, Titan(IV)-halogenide, Borhalogenide, Zinn(IV)-halogenide, Zinkhalogenide, insbesondere die Chloride. Die vorgenannten Halogenide können teilweise anstelle der Halogenatome auch einen Alkylsubstituenten aufweisen. Beispiele hierfür sind die Mono- und Dialkylhalogenide des Bors und des Aluminiums, insbesondere die Mono- und Dialkylchloride. Bei der Herstellung höherer Molekulargewichte haben sich auch Pentafluorphenylverbindungen der vorgenannten Elemente, insbesondere Tris(pentafluorphenyl)boran bewährt. Besonders bevorzugte Lewis-Säuren sind Titantetrachlorid und Bortrichlorid, insbesondere Titantetrachlorid. Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Blockcopolymere, insbesondere bei der Polymerisation des Isobutenblocks, liegt das molare Verhältnis von Coinitiator zu Lewis-Säure, bezogen auf die funktionellen Gruppen im Coinitiator, im Bereich von 2:1 bis 1:50, vorzugsweise im Bereich von 1:1 bis 1:20 und insbesondere im Bereich von 1:2 bis 1:10.

Das Molekulargewicht des zuerst polymerisierten Polymerblocks, der aus Isobuten-Einheiten aufgebaut ist, lässt sich bekannterweise über das Verhältnis von Isobuten zu Coinitiator einstellen. In der Regel liegt das Verhältnis Isobuten/Coinitiator im Bereich von 10.000:1 bis 100:1 und vorzugsweise im Bereich von 5.000:1 bis 500:1.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Blockcopolymere durch kationische Polymerisation hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn man der Polymerisationsmischung noch eine weitere, nicht acide Verbindung mit freiem Elektronenpaar als weiteren Cokatalysator zusetzt. Derartige Verbindungen bilden vermutlich unter den Polymerisationsbedingungen Komplexe mit der Lewis-Säure und regulieren so deren Reaktivität. Beispiele für derartige Verbindungen sind Dialkylether wie Diisopropylether, cyclische Ether, wie Tetrahydrofuran, Trialkylamine wie Triethylamin oder Diisopropylamin, Amide, wie N,N-Dimethylacetamid, C₁-C₄-Alkylester aliphatischer C₁-C₆-Carbonsäuren, wie Ethylacetat, Dialkylthioether oder Alkylarylthioether, wie Methylphenylsulfid, Dialkylsulfoxide, wie Dimethylsulfoxid, Nitrile, wie Acetonitril, Trialkylphosphine oder Triarylphosphine, wie Trimethylphosphin, Triethylphosphin, Tri-n-butylphosphin und Triphenylphosphin, Pyridin oder Alkylpyridine. Besonders bevorzugt hierunter sind Pyridin und sterisch gehinderte Pyridin-Derivate. Sterisch gehinderte Pyridine sind solche die zumindest in der 2- und 6-Position des Pyridinringes sterisch anspruchsvollen Alkylgruppen aufweisen, z. B. 2,6-Diisopropylpyridin und 2,6-Di-tert.-butylpyridin. Sterisch gehinderte Pyridinderivate dienen vermutlich als Protonenfallen und verhindern somit, dass Protonen aus ubiquitären Wasserspuren eine weitere kationische Polymerisation initiieren.

In der Regel wird man die kationische Polymerisation zur Herstellung der erfindungsgemäßen Blockcopolymere in einem Lösungsmittel durchführen. Geeignete Lösungsmittel, sind solche, die unter den in der Regel niedrigen Reaktionstemperaturen noch flüssig sind und weder Protonen abspalten noch freie Elektronenpaare aufweisen. Beispiele hierfür sind cyclische und acyclische Alkane, wie Ethan, Iso- und n-Propan, n-Butan, Isobutan, n-Pentan und Isomere des Pentans, Cyclopentan, n-Hexan und Hexanisomere, n-Heptan und Heptanisomere und alkylsubstituierte Cyclohexane. Bevorzugt werden Mischungen dieser unpolaren Lösungsmittel mit halogenierten Kohlenwasserstoffen, wie Methylchlorid, Dichlormethan, Ethylchlorid, Dichlorethane und Neopentylchloride eingesetzt. Hierdurch lässt sich die Polarität des Lösungsmittels in gewünschter Weise einstellen. Eine höhere Polarität des Lösungsmittels hat in der Regel eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge. Umgekehrt verbessert sich die Löslichkeit der Polymere mit einer Erniedri-

10

gung der Polarität. Zudem hat eine niedrigere Lösungsmittelpolarität eine geringere Übertragungswahrscheinlichkeit und damit eine höhere Einheitlichkeit des Polymeren zur Folge.

- 5 Vor ihrem Einsatz in der lebenden kationischen Polymerisation wird man die Einsatzstoffe, d. h. die Monomere und die Lösungsmittel, einer Reinigung und Trocknung unterwerfen. Eine hinreichende Trocknung der Monomere und des Lösungsmittels kann beispielsweise durch Behandlung mit trockenen Molekularsieben oder
- 10 wasserfreiem Aluminiumoxid erfolgen. Die Trocknung der Monomere erfolgt vorzugsweise über Molekularsieb 3A und/oder Aluminiumoxid bei Temperaturen unterhalb 20 °C. Die Lösungsmittel werden in der Regel zuvor einer Vorreinigung an Ionentauschern oder durch Waschen mit Schwefelsäure oder mit Natronlauge unterworfen.
- 15 Zur Herstellung der Blockcopolymere der allgemeinen Formel II wird man in der Regel zunächst Isobuten oder im Wesentlichen Isobuten enthaltende Monomermischungen in einem der oben genannten Lösungsmittel in Anwesenheit der oben genannten Coinitiatoren und
- 20 Lewis-Säuren bei Temperaturen unterhalb 0 °C, vorzugsweise im Bereich von -20 bis -120 °C und insbesondere im Bereich von -50 °C bis -100 °C umsetzen, bis der gewünschte Umsatz des Isobutens erreicht ist. Dann wird man die vinylaromatischen Monomere zur Erzeugung der Polymerblöcke B zugeben. Während oder nach der Zugabe
- 25 der vinylaromatischen Monomere kann man die Reaktionstemperatur beibehalten oder, in Abhängigkeit von der Reaktivität der vinylaromatischen Monomere, anheben. In diesem Fall führt man die Polymerisation der vinylaromatischen Monomere bei Temperaturen oberhalb -50 °C, beispielsweise im Bereich von -20 °C bis +50 °C
- 30 durch. In der Regel wird man die Polymerisation des Isobutens bis zu einem Umsatz von wenigstens 80 % und vorzugsweise wenigstens 90 % führen, bevor man die vinylaromatischen Monomere zugibt. Vorzugsweise erfolgt die Zugabe der vinylaromatischen Monomere, bevor 99 % des Isobutens und insbesondere bevor 98 % des Isobu-
- 35 tens umgesetzt sind, da ansonsten die Gefahr besteht, dass ein Teil der reaktiven Endgruppen deaktiviert wird. Durch diese Verfahrensführung erreicht man, dass zunächst ein im Wesentlichen aus Isobuten-Einheiten aufgebauter, zentraler Polymerblock (bzw. mehrere Polymerblöcke A, die um den Rest X angeordnet sind) ent-
- 40 steht, der an seinen Enden Polymerblöcke B, aufgebaut aus vinylaromatischen Monomeren, trägt, welche im Wesentlichen unsegmentiert, d. h. frei von Isobuten-Einheiten, sind.

- Die Reaktion kann diskontinuierlich (als Batch) oder semikontinuierlich (Semibatch, Zulaufverfahren) erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Herstellung jedoch diskontinuierlich in üblichen Rührkesseln. Vorzugsweise legt man in das Reaktionsgefäß wenigstens

11

einen Teil und vorzugsweise die Gesamtmenge an Isobuten und Lösungsmittel vor. Dann fügt man zunächst den Coinitiator und gegebenenfalls den Cokatalysator und die Lewis-Säure, vorzugsweise in dieser Reihenfolge, bei der gewünschten Polymerisationstemperatur zu, und führt die Isobutenpolymerisation unter Kühlung bis zum gewünschten Umsatz. Dann fügt man die vinylaromatischen Monomere zu und erhöht gegebenenfalls die Polymerisationstemperatur.

Die Abführung der Reaktionswärme kann in der üblichen Weise, beispielsweise durch interne oder externe Kühlaggregate und/oder Siedekühlung, erfolgen.

Die Aufarbeitung kann in üblicher Weise erfolgen, wobei man zunächst die Lewis-Säure mit Wasser oder mit Alkoholen, z. B. mit Isopropanol, zersetzt und dann wässrig, extraktiv aufarbeitet. Dabei hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn man nach Abbruch der Reaktion zunächst das zur Reaktion verwendete Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch durch einen aromatischen Kohlenwasserstoff ersetzt um eine klare Phasentrennung zu erzielen. In der Regel wird die organische Phase, oder das daraus isolierte Rohprodukt einer Nachbehandlung mit trockenem Aluminiumoxid unterzogen, wobei Wasser, Halogene wie Chlorid, organische Halogenverbindungen und tert.-Butanol entfernt wird.

Das erfindungsgemäß erhältliche Blockcopolymer kann direkt als Dichtungsmaterial eingesetzt oder mit den üblichen Zusätzen konfektioniert werden. Die erfindungsgemäßen Blockcopolymere, insbesondere die Blockcopolymere der allgemeinen Formel I zeichnen sich durch eine hohe Wasserdampf- und Gasdichtigkeit aus, die trotz der Polystyrolblöcke mit der des Isobutens vergleichbar sind. Die erfindungsgemäßen Blockcopolymere sind äußerst elastisch und im Unterschied zu Isobuten deutlich reißfester und weisen eine wesentlich erhöhte Oberflächenhärte auf. Weiterhin zeigen die Blockcopolymere ein thermoplastisches Verhalten, was eine einfache Verarbeitung, z. B. durch Schmelzextrusion, ermöglicht.

Die Untersuchung der erfindungsgemäßen Blockcopolymere mittels DSC (Differential scanning calorimetry) zeigt einen schmalen, glasartigen Übergang oberhalb 90 °C, der auf weitgehend unsegmentierte Polymerblöcke B hinweist.

Aufgrund dieser Eigenschaften sind die erfindungsgemäßen Blockcopolymere in besonderem Maße zur Herstellung von elastischen Dichtungsmaterialien bzw. Dichtungsmassen für eine Vielzahl von Anwendungen geeignet.

12

Die erfindungsgemäßen Blockcopolymere können als solche als Dichtungsmaterialien verwendet werden. Die erfindungsgemäßen Dichtungsmaterialien können aber auch je nach Anwendungsgebiet zur Herstellung von Dichtungsmassen eingesetzt werden, die neben den
5 erfindungsgemäßen Dichtungsmaterialien üblichen Zusätze enthalten, beispielsweise UV-Stabilisatoren und Verarbeitungshilfsmittel und/oder Füllstoffe in den für Dichtungsmassen üblichen Mengen. Insbesondere können derartige Dichtungsmassen auf Basis der erfindungsgemäßen Dichtungsmaterialien bis zu 40 Gew.-%, vorzugs-
10 weise bis zu 20 Gew.-% übliche Füllstoffe, z. B. Ruße, Metallabrieb, anorganische oder organische Pigmente oder sonstige Füllstoffe enthalten. Geeignete Zusätze und Füllstoffe sind dem Fachmann bekannt. Hierbei handelt es sich um Füllstoffe, wie sie üblicherweise in Dichtungsmassen auf der Basis von Silikonkaut-
15 schuken, Butylkautschuken oder Polysulfid eingesetzt werden.

Aufgrund ihres Eigenschaftsprofils sind die erfindungsgemäßen flexiblen Dichtungsmaterialien bzw. daraus hergestellte Dichtungsmassen insbesondere zur Abdichtung der Randfugen von Iso-
20 lierglasscheiben geeignet. Demnach betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Blockcopolymere in Dichtungsmassen zur Abdichtung der Randfugen in Isolierglasscheiben. Sie betrifft auch Isolierglasscheiben mit einer Randfugendichtung, die als flexibles Dichtungsmaterial eines der zuvor
25 beschriebenen Blockcopolymere enthält. Isolierglasscheiben, die mit derartigen Randfugendichtungen versehen sind, zeichnen sich durch eine erhöhte Lebensdauer, insbesondere im Hinblick auf das unerwünschte Eindringen von Feuchtigkeitsspuren in die zwischen den Glasscheiben befindlichen Zwischenräume, aus.

30

In der Figur 1 ist beispielhaft eine Isolierglasscheibe erläutert. In der gezeigten Anordnung weist die Isolierglasscheibe ein zwischen zwei Glasscheiben (1) angeordnetes Aluminiumhohlprofil (2) als Abstandshalter auf, das mit den Glasscheiben (1) durch
35 eine Verklebung (3) verbunden ist. Die Verklebung (3) kann mit einem Polyisobuten des Standes der Technik oder mit einem erfindungsgemäßen Blockcopolymeren ausgeführt sein. Das Aluminiumhohlprofil (2) kann ein Trockenmittel (4) enthalten. In diesem Fall weist das Hohlprofil (2) Öffnungen (5), z. B. in Form von Löchern
40 oder Schlitten, in den Flächen auf, die die Abgrenzung zu dem zwischen den Glasscheiben befindlichen Hohlraum bilden. Ferner weisen derartige Isolierglasscheiben eine flexible Abdeckung (6) der aus dem Hohlprofil (2) und der Scheiben (1) gebildeten Randfugen auf. Als Material für die Abdeckung (6) der Randfugen setzt
45 man die erfindungsgemäßen Dichtungsmaterialien ein.

13

Die so erhaltenen Scheibenverbunde zeichnen sich durch eine verbesserte mechanische Stabilität und eine erhöhte Stabilität gegenüber dem Eindringen von Luftfeuchtigkeit in den Scheibenzwischenraum aus.

5

Aufgrund des besonderen Eigenschaftsprofils der erfindungsgemäßen Dichtungsmaterialien, d.h. ihrer geringen Gasdurchlässigkeit und ihrer hohen mechanischen Festigkeit, kann auf das aufwendige Aluminiumhohlprofil verzichtet werden. Demnach betrifft eine weitere

- 10 erfindungsgemäße Ausgestaltung solche Isolierglasscheiben, die anstelle des Aluminiumhohlprofils einen beliebigen Abstandshalter, beispielsweise aus Kunststoff, aufweisen. Dieser Abstandshalter wird direkt in die Randfugenabdichtung aus den erfindungsgemäßen Dichtungsmaterialien eingebettet. Eine Verklebung mit der
- 15 Glasscheibe kann entfallen. Hierdurch wird die traditionelle Anordnung mit einem Aluminiumhohlprofil als Abstandshalter vereinfacht. Zudem führt das Weglassen des Aluminiumhohlprofils zu einer verbesserten Wärmedämmung der Scheiben. Aufgrund der hohen Wasserdampfdurchlässigkeit konnte bei Verwendung konventioneller
- 20 Dichtungsmaterialien als Randfugendichtungen bislang auf ein Aluminiumhohlprofil nicht verzichtet werden.

Beispiele

25 1. Analytik:

Die Bestimmung des Molekulargewichts erfolgte mittels GPC gegen Polyisobutenstandarts bzw. gegen ein Polystyrol-Eichfile in der oben beschriebenen Weise.

30

Bestimmung der Lösungsviskosität: Hierzu wurde die Viskosität nach Ubbelohde (Kapillardurchmesser 0,01 mm) bei 20°C in Isooktan (1g Polymer in 100 ml) nach DIN 51562 bestimmt.

35

Bestimmung der mechanischen Eigenschaften:

a) Härteprüfung: Es wurde die Härte nach Shore A (DIN 53505) bestimmt.

40

b) Im Zugversuch gemäß DIN 53504 wurde an 1,04 mm dicken und 4 mm breiten Probekörpern die Zugfestigkeit σ_{\max} und die maximale Dehnbarkeit $\epsilon-F_{\max}$ bestimmt.

45

Die Wasserdampfdurchlässigkeit wurde nach ASTM F-1249 und die Durchlässigkeit für Argon nach DIN 53380 an Folien mit einer Dicke von 237 μm bestimmt.

2. Herstellung der erfindungsgemäßen Blockcopolymere (Beispiel 1)

5 Auf einem 2 l Vierhalskolben mit Magnetührer und Trockeneiskühlung werden zwei Tropftrichter mit Umgang von je 1 l platziert. In beiden Tropftrichtern befindet sich über Glaswolle eine Schüttung aus trockenem Molekularsieb 3 A (16 h bei 2 mbar/150 °C getrocknet). In einem der Tropftrichter wird das Molsieb mit 250 g trockenem, saurem Ionentauscher (Lewatit

10 SPC 118) überschichtet. Hier wird eine auf -78 °C gekühlte Mischung aus je 600 ml Methylenchlorid und 600 ml Hexan so aufgegeben, dass Molekularsieb und Ionenaustauscher geflutet sind und sich nach 30 Minuten das gesamte Lösungsmittel im Reaktionskolben befindet. Der andere Tropftrichter wird mit

15 einem Trockeneiskühler versehen, über den 8 mol bei -78 °C über Molekularsieb 3 A mit mittlerer Verweilzeit von 15 min getrocknetes Isobuten einkondensiert werden. Der Isobutenzulauf erfolgt bei geflutetem Molsieb so, dass nach 25 min alles Isobuten im Kolben ist. Dann gibt man mittels Spritze

20 über ein Septum 2 mmol getrocknetes 2,6 Di-tert.-Butylpyridin und 5 mmol Dicumylchlorid zu und kühlt mit Trockeneis auf -70 °C. Dann werden über das Septum 60 mmol TiCl_4 unter starkem Rühren zugegeben, eine Temperaturerhöhung (Polymerisation) ist unter diesen Bedingungen nicht zu erkennen. Nach

25 4 h wird eine Probe gezogen und 0,4 mol Styrol über die Isobutenreinigung unter gleichen Zulaufbedingungen wie Isobuten zugesetzt, dann das Reaktionsgemisch auf 20 °C erwärmt und nach 30 min durch Zusatz von 1 mol Isopropanol abgebrochen, 300 ml Toluol zugesetzt und in einen Scheidetrichter überführt, 3 Mal mit je 200 ml Wasser gewaschen und bei 200 °C

30 bis 2 mbar ausdestilliert. Man erhält 260 g Polymer, die in Toluol gelöst, auf Silikonpapier gegossen und im Vakuumtrockenschrank bei 140 °C und 30 mbar zu einem Film getrocknet werden.

35 Vor der Styrolzugabe wurde eine Probe der Reaktionsmischung entnommen und hinsichtlich ihres Molekulargewichts analysiert: Das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n lag bei 43.000 Dalton, das Peakmaximum M_p bei 44.000 Dalton. Die Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n betrug 1,18.

40

Die Lösungsviskosität des Blockcopolymers lag bei 1,12 $\text{mm}^2/\text{Sekunde}$.

45 Für das Blockcopolymere wurde mittels DSC ein Glasübergang bei 95 °C ermittelt.

15

Härte nach Shore A: 39,2

σ_{\max} : 6,5 N/mm² $\epsilon-F_{\max}$: 500 %

Chlorgehalt (elementaranalytisch): 19 ppm

Durchlässigkeit für Wasserdampf: 0,35 g/(m²·d)

5 Durchlässigkeit für Argon: 135 g/(m²·d)

10

15

20

25

30

35

40

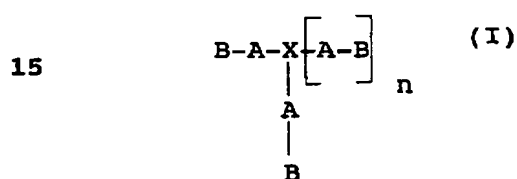
45

Patentansprüche

1. Verwendung von linearen oder sternförmigen Blockcopolymeren,
 5 die wenigstens einen Polymerblock A, der im Wesentlichen aus Isobuten-Einheiten aufgebaut ist, und wenigstens zwei Polymerblöcke B aufweisen, die im Wesentlichen aus Einheiten aufgebaut sind, die sich von vinylaromatischen Monomeren ableiten als elastische Dichtungsmaterialien.

10

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Blockcopolymere der allgemeinen Formel I gehorchen,



worin

20

A für einen Polymerblock A steht,

B für einen Polymerblock B steht,

n für 0, 1 oder 2 steht und

- 25 X eine Einfachbindung oder einen n+2-valenten Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 30 C-Atomen bedeutet.

30

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Summe des zahlenmittleren Molekulargewichts aller Polymerblöcke A im Bereich von 30.000 bis 100.000 Dalton liegt und

4. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Polymerblöcke B ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n oberhalb 6.000 Dalton aufweisen.

- 35 5. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Verhältnis des Gesamtgewichts aller Polymerblöcke A zum Gesamtgewicht aller Polymerblöcke B im Bereich von 1:1 bis 9:1 liegt

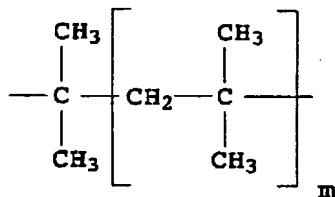
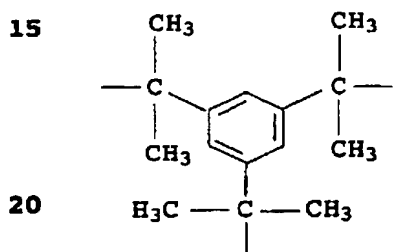
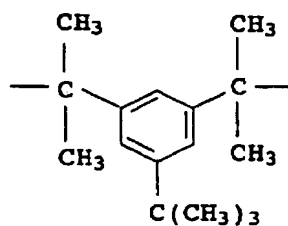
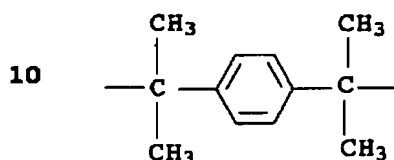
- 40 6. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Polymerblöcke A bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller Polymerblöcke A, monoolefinisch ungesättigte Monomere mit Trialkylsilylgruppen einpolymerisiert enthalten.

45

17

7. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die vinylaromatischen Monomere ausgewählt sind unter Styrol und p-Methylstyrol.

5 8. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin X für einen der folgenden Reste steht:



mit $m = 1, 2$ oder 3

9. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Abdichtung der Randfugen von Isolierglasscheiben.

25

10. Isolierglasscheibe mit einer flexiblen Randfugendichtung, die wenigstens ein Blockcopolymer, wie in einem der Ansprüche 1 bis 8 definiert, enthält.

30

35

40

45

Fig. 1: Schnitt durch die Kante einer Isolierglasscheibe

5

10

15

20

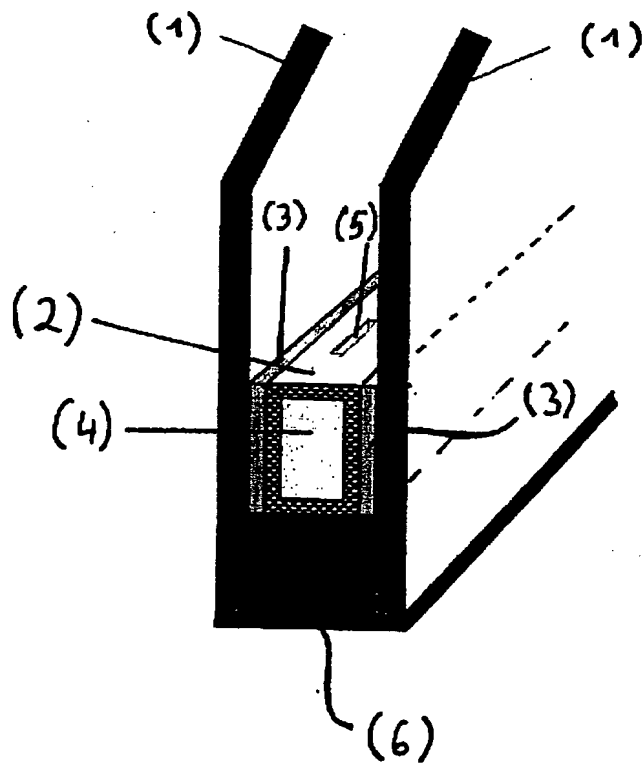
25

30

35

40

45



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No
PCT/EP 00/07705

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09K3/00 E06B3/663

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09K E06B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | EP 0 754 743 A (KURARAY CO) 22 January 1997 (1997-01-22) page 2, line 3 - line 8 page 2, line 52 -page 4, line 40 page 5, line 3 - line 7 page 5, line 16 -page 7, line 8; examples 1-3; table 1 | 1-7 |
| Y | | 1-10 |
| X | EP 0 866 096 A (KURARAY CO) 23 September 1998 (1998-09-23) page 2, line 5 - line 12 page 3, line 20 -page 5, line 16; claims 1,10-12; examples 1-10 | 1-7 |
| Y | | 1-10 |
| | --- -/-- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 December 2000

Date of mailing of the international search report

27/12/2000

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

olde Scheper, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/EP 00/07705

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | EP 0 853 096 A (KURARAY CO) 15 July 1998 (1998-07-15) page 9, line 38 - line 46; claims 1-7; examples 1-17 --- | 1-7 |
| Y | DE 196 24 236 A (HENKEL TEROSON GMBH) 8 January 1998 (1998-01-08) page 2, line 3 - line 45 page 3, line 23 -page 6, line 6; claims 1-13 --- | 1-10 |
| Y | --- | 1-10 |
| Y | WO 98 30649 A (MATSUYAMA YOSHITAKA ;KOTERA SEIGO (JP); SHIBUYA TAKASHI (JP); ASAH) 16 July 1998 (1998-07-16) --- | 1-10 |
| P,Y | & EP 0 953 622 A (ASAHI GLASS COMPANY LTD.) 3 November 1999 (1999-11-03) paragraph '0001! - paragraph '0002! paragraph '0065! - paragraph '0066! paragraph '0086! - paragraph '0087!; claims 1-9; example 10 ----- | 1-10 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Application No

PCT/EP 00/07705

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0754743 | A | 22-01-1997 | CA 2181604 A | 21-01-1997 |
| | | | DE 69610378 D | 26-10-2000 |
| | | | JP 9087438 A | 31-03-1997 |
| | | | US 5934503 A | 10-08-1999 |
| EP 0866096 | A | 23-09-1998 | US 6140418 A | 31-10-2000 |
| | | | CA 2238881 A | 09-04-1998 |
| | | | WO 9814518 A | 09-04-1998 |
| EP 0853096 | A | 15-07-1998 | JP 10195252 A | 28-07-1998 |
| | | | JP 10195270 A | 28-07-1998 |
| | | | CA 2226459 A | 10-07-1998 |
| DE 19624236 | A | 08-01-1998 | CA 2258585 A | 24-12-1997 |
| | | | WO 9748778 A | 24-12-1997 |
| | | | EP 0906378 A | 07-04-1999 |
| | | | JP 2000512333 T | 19-09-2000 |
| | | | NO 985925 A | 17-12-1998 |
| | | | PL 330317 A | 10-05-1999 |
| WO 9830649 | A | 16-07-1998 | EP 0953622 A | 03-11-1999 |

Interr. naies Aktenzeichen

PCT/EP 00/07705

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09K3/00 E06B3/663

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09K E06B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | EP 0 754 743 A (KURARAY CO) 22. Januar 1997 (1997-01-22) Seite 2, Zeile 3 - Zeile 8 Seite 2, Zeile 52 -Seite 4, Zeile 40 Seite 5, Zeile 3 - Zeile 7 Seite 5, Zeile 16 -Seite 7, Zeile 8; Beispiele 1-3; Tabelle 1 | 1-7 |
| Y | --- | 1-10 |
| X | EP 0 866 096 A (KURARAY CO) 23. September 1998 (1998-09-23) Seite 2, Zeile 5 - Zeile 12 Seite 3, Zeile 20 -Seite 5, Zeile 16; Ansprüche 1,10-12; Beispiele 1-10 | 1-7 |
| Y | --- | 1-10 |
| | --- -/-- | |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

X Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

„L“ Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist.

***X** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* & Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18. Dezember 2000

27/12/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

olde Scheper, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07705

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|--|---|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X | EP 0 853 096 A (KURARAY CO) 15. Juli 1998 (1998-07-15) Seite 9, Zeile 38 - Zeile 46; Ansprüche 1-7; Beispiele 1-17 ---- | 1-7 |
| Y | DE 196 24 236 A (HENKEL TEROSON GMBH) 8. Januar 1998 (1998-01-08) Seite 2, Zeile 3 - Zeile 45 Seite 3, Zeile 23 -Seite 6, Zeile 6; Ansprüche 1-13 | 1-10 |
| Y | ---- | 1-10 |
| Y | WO 98 30649 A (MATSUYAMA YOSHITAKA ;KOTERA SEIGO (JP); SHIBUYA TAKASHI (JP); ASAH) 16. Juli 1998 (1998-07-16) | 1-10 |
| P,Y | & EP 0 953 622 A (ASAHI GLASS COMPANY LTD.) 3. November 1999 (1999-11-03) Absatz '0001! - Absatz '0002! Absatz '0065! - Absatz '0066! Absatz '0086! - Absatz '0087!; Ansprüche 1-9; Beispiel 10 ----- | 1-10 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07705

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0754743 A | 22-01-1997 | CA 2181604 A | 21-01-1997 |
| | | DE 69610378 D | 26-10-2000 |
| | | JP 9087438 A | 31-03-1997 |
| | | US 5934503 A | 10-08-1999 |
| EP 0866096 A | 23-09-1998 | US 6140418 A | 31-10-2000 |
| | | CA 2238881 A | 09-04-1998 |
| | | WO 9814518 A | 09-04-1998 |
| EP 0853096 A | 15-07-1998 | JP 10195252 A | 28-07-1998 |
| | | JP 10195270 A | 28-07-1998 |
| | | CA 2226459 A | 10-07-1998 |
| DE 19624236 A | 08-01-1998 | CA 2258585 A | 24-12-1997 |
| | | WO 9748778 A | 24-12-1997 |
| | | EP 0906378 A | 07-04-1999 |
| | | JP 2000512333 T | 19-09-2000 |
| | | NO 985925 A | 17-12-1998 |
| | | PL 330317 A | 10-05-1999 |
| WO 9830649 A | 16-07-1998 | EP 0953622 A | 03-11-1999 |